

# 从一道物化试题看确定体系的重要性

吴金添

在一本硕士研究生入学物化试题集中,有这样一道题:

一绝热圆筒被一固定的铜质隔板分成 A、B 两室(如图 1 所示)。两室中各装有 2 mol 单原子理想气体,温度为 400K,压力为 10 atm。今让 B 室的理想气体在恒定  $p_{\text{外}} = 1 \text{ atm}$  下绝热膨胀至 B 室的压力为 1 atm。A、B 两室的气体再达平衡。试计算此过程 A、B 两室

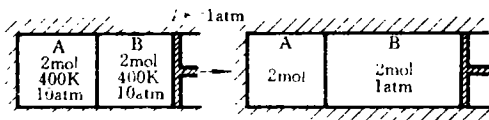


图 1

中气体的熵变(计算时忽略圆筒及铜板温度变化的影响)。书中给出的题解摘录如下:

$$\begin{aligned} \text{解 } \because \text{绝热过程 } \Delta U &= -W \\ \therefore n C_V (T_2 - T_1) &= -p_{\text{外}} (V_2 - V_1) \\ &= -p_{\text{外}} n R \left( \frac{T_2}{p_2} - \frac{T_1}{p_1} \right) \\ 2 \times \frac{3}{2} R (T_2 - T_1) &= -1 \times 2 R \left( \frac{T_2}{1} - \frac{400}{10} \right) \end{aligned} \quad (1)$$

解出  $T_2 = 256 \text{ K}$

A、B 两室再达平衡时的温度为

$$\frac{400 + 256}{2} = 328 \text{ K} \quad (2)$$

则

$$\begin{aligned} \Delta S_A &= n \tilde{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 2 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \ln \frac{328}{400} \\ &= -8.25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_B &= n \tilde{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= 2 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \ln \frac{328}{400} + 2 \times 8.314 \ln \frac{10}{1} \\ &= 30.04 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned} \quad (4)$$

我认为这一答案是错误的。下面我们分析其错误

的原因,给出正确的结果。

原解答三处有误:一是体系选错,式(1)的  $n$  值不该取相同值;二是应用式(2)求终态温度有误,因 A、B 二室可通过导热铜板时时达热平衡;三是 A 室气体为恒容降温过程,不该用适于恒压的式(3)求  $\Delta S_A$ 。因此正确的解如下:

依题意取 A、B 两室理想气体为体系,因绝热过程,故  $\Delta U = -W$

$$\begin{aligned} n_{\text{总}} C_{V,m} (T - 400) &= -p_{\text{外}} [(V_{2,b} + V_{1,a}) - (V_{1,b} + V_{1,a})] \\ &= \frac{n_B R T p_2}{p_1} - n_B R T \end{aligned}$$

解得  $T = 310 \text{ K}$ , 此即终态  $T_2$  温度,则

$$\begin{aligned} \Delta S_A &= n_A C_{V,m} \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = 2 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \ln \left( \frac{310}{400} \right) \\ &= -6.36 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_B &= n_B C_{p,m} \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) - n R \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) \\ &= 2 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \ln \left( \frac{310}{400} \right) - 2 \times 8.314 \ln \left( \frac{1}{10} \right) \\ &= 27.69 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned} \quad (6)$$

现在,如果我们把考虑问题的角度稍变一下,只将 B 室气体看作体系,则 A 室一侧为一恒容环境,此时体系与环境之间因存在导热铜板而可进行热交换,故应视为非绝热的关闭体系,则

对 A 室:  $W_A = 0$

$$\begin{aligned} Q_A &= \Delta U_A = \int_{T_1}^{T_2} n_A C_{V,m} dT \\ &= 2 \times \frac{3}{2} R (T_2 - T_1) \end{aligned}$$

对 B 室:  $Q_B = -Q_A = -2 \times \frac{3}{2} R (T_2 - T_1)$

$$\begin{aligned} W_B &= p_{\text{外}} (V_{2,b} - V_{1,b}) \\ &= p_2 \left( \frac{n_B R T_2}{p_2} - \frac{n_B R T_1}{p_1} \right) \\ &= n_B R \left( T_2 - \frac{T_1 p_2}{p_1} \right) = 2 R \left( T_2 - \frac{T_1 p_2}{p_1} \right) \end{aligned} \quad (\text{转 39 页})$$

作者在“建议以动量守恒作为物理力学的基本原理”(见本刊 1990 年第 6 期)中指出:物理学教材在一开始就应强调动量——能量的概念,而不是力的概念。

为使教材“转轨”,一些具体概念的交代都要作适当调整,例如传统教材中由保守力做功而引入势能的做法可以倒过来,即先讲势能的概念(纵观物理学的各领域,它确实存在于不少“看不见力”的地方),后讲保守力。

我们可以定义:一个力学体系,如果它经历一个运动状态改变的过程而恢复原来的状态时,外界也一切复原,那么称这个力学体系具有势能。

勿庸赘言,上述过程中不得伴随有热交换和化学变化等(即我们熟悉的机械能不守恒的情况)。

一个有势能的力学体系对外做功,我们称保守力做功。保守力做的功在数值上等于力学体系势能的减少。

据此,我们便有了一个测量力学体系势能改变量的操作方法。当然,这种方法只能确定势能的改变量,却不能准确地指出力学体系的势能到底为何值。

这里涉及的问题是,体系处于什么状态我们称它的势能值为零。传统教材称之为“势能零点”或“热能零级”。这样称呼,没有错,但容易产生误解。例如“势能零点”中的“点”如果理解为力学体系的“代表点”在位形空间中的位置,那是很对的,但初学者不知道位形空间,

所以容易误解成真实空间的一个点。诚然,一些简单情况中,这种认识也还算过得去,但遇到稍复杂一些的问题,例如: $m_1$ 和 $m_2$ 之间用倔强系数为 $k$ 的轻弹簧相连, $m_2$ 置于地上,弹簧竖向, $m_1$ 置于其上,若在 $m_1$ 上施压力 $F$ ,问 $F$ 多大才能使其撤消后 $m_2$ 可能离开地面,本问题涉及到两种势能的变化,这时找一个什么势能零点就不如找一种势能零态了。

势能零态的提法,有利于避开某些教学难点。例如传统教材说弹性势能属于形变的弹簧,是因为弹力对外做功实质上是弹簧内部各小质元成对弹性力做功之和,初学者不会做这种计算,只能勉强地接受结论。如果我们把弹性势能和弹簧的态联系在一起。上述难点便不攻自破。

应当强调,态的概念也是物理学的基本概念。如果离开了对态的认识,热力学和量子力学都将无法表述。力学,作为物理学的基础,应当引导学生早日熟悉态。

顺便说及,学生如果接受了前述关于势能的定义,以后,在热学的学习中,他们再来把握内能的概念,将会轻松得多。

严子尚,湘潭师范学院物理系,副教授。

## 势能及其零态

严子尚

~~~~~  
(上接 40 页)

$$\Delta U_B = \int_{T_1}^{T_2} n_B C_{V,m} dT = 2 \times \frac{3}{2} R (T_2 - T_1)$$

由第一定律:  $\Delta U_B = Q_B - W_B$ , 即

$$2 \times \frac{3}{2} R (T_2 - T_1) = -2 \times \frac{3}{2} R (T_2 - T_1) - 2R \left( T_2 - \frac{T_1 p_2}{p_1} \right)$$

$$\frac{3}{2} \times (T_2 - 400) = -\frac{3}{2} \times (T_2 - 400) - \left( T_2 - \frac{400 \times 1}{10} \right)$$

解得  $T_2 = 310K$

再利用式(5)及(6)进行计算可得同样的结果。

以上分析表明准确地确定体系是热力学解决问题程序中的第一步,而体系与环境之划分并非绝对不变的,常常可根据问题的性质而恰当地规定体系及其环境。原则上应便于建立有关过程的热力学关系式。当然,不同的划分其形式上的热力学表达式可能也就不同,但只要运用正确,结论自然不变。

吴金添 厦门大学化学系物理化学教研室主任  
副教授